

FORMATION OF THIN FILM

Patent Number: JP6349747
Publication date: 1994-12-22
Inventor(s): OYAMA KATSUMI
Applicant(s):: HITACHI ELECTRON ENG CO LTD
Requested Patent: ☐ JP6349747
Application Number: JP19930156045 19930602
Priority Number(s):
IPC Classification: H01L21/205 ; C23C16/40 ; C23C16/50
EC Classification:
Equivalents: JP3068372B2

RECEIVED
SEP 23 2002
TECHNOLOGY CENTER 2800

Abstract

PURPOSE: To obtain a fluidal compact thin film which has an excellent step coverage against wiring patterns having high aspect ratios by using gaseous hydrogen peroxide together with gaseous tetraethyl orthosilicate.

CONSTITUTION: Liquid tetraethyl orthosilicate (TEOS) 14 and liquid hydrogen peroxide 43 are supplied to a mixer 21 after gasification. The mixer 21 produces a reactive gas by mixing the gaseous TEOS and hydrogen peroxide with each other and supplies the reactive gas to a plasma CVD reaction furnace 30 through a pipeline 22. The reactive gas introduced into the furnace 30 by suction from the inlet 31 of the furnace 30 is blown from a shower electrode 32 and generates plasma under a high-frequency voltage, resulting in the formation of a silicon oxide film on a wafer 4 to be processed placed on a susceptor 33. Therefore, a fluid compact film which has an excellent step coverage against wiring patterns having high aspect ratios can be formed.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

IDS ref. Page # 21

CLIPPEDIMAGE= JP406349747A
PAT-NO: JP406349747A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06349747 A
TITLE: FORMATION OF THIN FILM

PUBN-DATE: December 22, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
OYAMA, KATSUMI

ASSIGNEE-INFORMATION:

| | |
|-----------------------------|---------|
| NAME | COUNTRY |
| HITACHI ELECTRON ENG CO LTD | N/A |

APPL-NO: JP05156045
APPL-DATE: June 2, 1993

INT-CL_(IPC): H01L021/205; C23C016/40 ; C23C016/50

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a fluidal compact thin film which has an excellent step coverage against wiring patterns having high aspect ratios by using gaseous hydrogen peroxide together with gaseous tetraethyl orthosilicate.

CONSTITUTION: Liquid tetraethyl orthosilicate (TEOS) 14 and liquid hydrogen peroxide 43 are supplied to a mixer 21 after gasification. The mixer 21 produces a reactive gas by mixing the gaseous TEOS and hydrogen peroxide with each other and supplies the reactive gas to a plasma CVD reaction furnace 30 through a pipeline 22. The reactive gas introduced into the furnace 30 by suction from the inlet 31 of the furnace 30 is blown from a shower electrode 32 and generates plasma under a high-frequency voltage, resulting in the formation of a silicon oxide film on a wafer 4 to be processed placed on a susceptor 33. Therefore, a fluid compact film which has an excellent step coverage against wiring patterns having high aspect ratios can be formed.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-349747

(43) 公開日 平成6年(1994)12月22日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/205

C 2 3 C 16/40

16/50

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-156045

(22) 出願日 平成5年(1993)6月2日

(71) 出願人 000233480

日立電子エンジニアリング株式会社

東京都渋谷区東3丁目16番3号

(72) 発明者 大山 勝美

東京都千代田区大手町二丁目6番2号 日

立電子エンジニアリング株式会社内

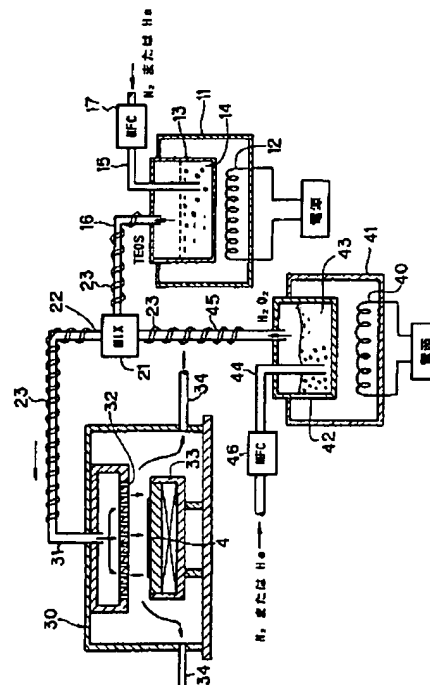
(74) 代理人 弁理士 梶山 信是 (外1名)

(54) 【発明の名称】 薄膜形成方法

(57) 【要約】

【目的】 可燃性および/または爆発性を有する原料を使用することなく、高アスペクト比の配線パターンに良好なステップカバレッジのシリコン酸化膜をプラズマCVD装置で形成する方法を提供する。

【構成】 プラズマCVD法において、液体のテトラエチルオルソシリケートおよび液体の過酸化水素を気化させ、気体状のテトラエチルオルソシリケートおよび気体状の過酸化水素の混合ガスとして反応炉に供給し、該反応炉内のウエハ表面にシリコン酸化膜を形成させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラズマCVD法において、液体のテトラエチルオルソシリケートおよび液体の過酸化水素を気化させ、気体状のテトラエチルオルソシリケートおよび気体状の過酸化水素の混合ガスとして反応炉に供給し、該反応炉内のウエハ表面にシリコン酸化膜を形成させることを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項2】 液体のテトラエチルオルソシリケートおよび液体の過酸化水素がそれぞれ充填された密閉容器内に窒素またはヘリウムからなるキャリアガスを吹き込むことによりテトラエチルオルソシリケートおよび過酸化水素を気化させる請求項1の薄膜形成方法。

【請求項3】 液体のテトラエチルオルソシリケートおよび液体の過酸化水素を加熱された気化室床面に滴下することによりテトラエチルオルソシリケートおよび過酸化水素を気化させる請求項1の薄膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は薄膜形成方法に関する。更に詳細には、本発明はテトラエチルオルソシリケート（TEOS）を用いた新規な薄膜形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体ICの製造においては、ウエハの表面に酸化シリコンの薄膜を形成する工程がある。薄膜の形成方法には化学的気相成長法（CVD）が用いられている。CVD法には、常圧法、減圧法およびプラズマ法の3方法があるが、最近の高品質で高精度な薄膜が要求される超LSIに対してはプラズマ法が好適であるとして注目されている。

【0003】プラズマ法は、真空中に噴射された反応ガスに対し、高周波電圧を印加してプラズマ化し、反応に必要なエネルギーを得るもので、膜厚の均一性と共に良好な膜質が得られ、しかも、膜形成速度が速いなど多くの点で優れている。

【0004】プラズマ法によるシリコン酸化膜の形成材料には例えば、 SiH_4 などが使用されてきたが、半導体デバイスの微細化に伴ってステップカバレッジの低下が問題となってきた。このモノシランガスの代わりに、最近、液体のテトラエチルオルソシリケート（TEOS） $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ が使用されるようになってきた。TEOSはステップカバレッジに優れた緻密な膜を形成できるためである。TEOSを用いてシリコン酸化膜を成膜する場合、TEOSを加熱して気化させ、TEOSガスとし、これに酸素ガスを混合して反応炉に供給する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、TEOSを使用しても、配線のアスペクト比が1.0を越えるとオーバーハングを生じ、その結果、ステップカバレッジが低下して実用に供しなくなる。

【0006】従って、本発明の目的は、可燃性および/または爆発性を有する原料を使用することなく、高アスペクト比の配線パターンに、良好なステップカバレッジで、プラズマCVD装置のシリコン酸化膜を形成する方法を提供することである。

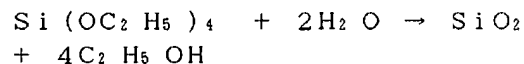
【0007】

【課題を解決するための手段】前記課題は、プラズマCVD法において、液体のテトラエチルオルソシリケートおよび液体の過酸化水素を気化させ、気体状のテトラエチルオルソシリケートおよび気体状の過酸化水素として反応炉に供給し、該反応炉内のウエハ表面にシリコン酸化膜を形成させることを特徴とする薄膜形成方法により解決される。

【0008】

【作用】前記のように本発明の方法によれば、TEOSと共に過酸化水素を使用することにより、流動性の緻密な膜が形成されるので、高アスペクト比の配線パターンにオーバーハングを生じることなく、良好なステップカバレッジの薄膜を形成することができる。

【0009】一般に、TEOSは下記式のように加水分解する。



【0010】ガス状のTEOSとガス状の過酸化水素（ H_2O_2 ）を混合して、加熱されたウエハ表面に供給すると、 H_2O_2 が H_2O と活性酸素に分解し、TEOSの加水分解と活性酸素による分解が進行し、良好なシリコン酸化膜が形成される。

【0011】

【実施例】以下、具体例により本発明を更に詳細に説明する。

【0012】図1は本発明の方法を実施するのに使用できるプラズマCVD装置の一例の模式的構成図である。図1に示されるように、ヒーター12により約40℃～80℃に維持される恒温槽11を設け、その内部に容器13を収容し、これに液体TEOS14が適当な高さに満たされる。満たされた液体にパイプ15の先端を挿入し、窒素ガス（ N_2 ）またはヘリウムガス（ He ）のキャリアガスを吹き込むと、液体TEOSが気化し、これがキャリアガスの気泡に含まれて液面より発散する。発散したTEOSガスはキャリアガスと共に取り出しパイプ16により混合器21に給送される。同様に、ヒーター40により約40℃～80℃に維持される恒温槽41を設け、その内部に容器42を収容し、これに液体 H_2O_2 43が適当な高さに満たされる。満たされた液体にパイプ44の先端を挿入し、窒素ガス（ N_2 ）またはヘリウムガス（ He ）のキャリアガスを吹き込むと、液体 H_2O_2 が気化し、これがキャリアガスの気泡に含まれて液面より発散する。発散した H_2O_2 ガスはキャリアガスと共に取り出しパイプ45により混合器2

3

1に給送される。混合器21において、ガス状TEOSおよびH₂O₂が混合されて反応ガスとなり、供給配管22によりプラズマCVD反応炉30に供給される。気化したTEOSおよびH₂O₂が冷却して再び液化することを防止するために、パイプ16、23および45の周囲にヒータテープ23を添捲し、これに適当な電流を流して反応ガスの温度を一定値に維持する。TEOSの供給量はパイプ15の途中に設けられたマスフローコントローラ(MFC)17により制御され、H₂O₂の供給量はパイプ44の途中に設けられたマスフローコントローラ(MFC)46により制御される。反応炉30は気密構造で内部が真空とされ、そのインレット31より炉内に吸入された反応ガスはシャワー電極32より噴射され、図示しない高周波電源により印加された高周波電圧によりプラズマ化され、サセプタ33に載置された被処理のウエハ4に薄膜が形成される。反応処理済みのガスは排気口34より外部に設けられた排気ガス処理部に排出される。

【0013】図2は本発明の方法を実施するのに使用可能なTEOSおよびH₂O₂の気化装置の別の実施例を示す模式的構成図である。パイプ50から液体TEOSが気化器60に滴下され、パイプ52から液体H₂O₂が気化器60に滴下される。気化器60は下部に加熱用ヒータ62を有し、床面64を所定の温度に加熱する。パイプ50およびパイプ52から床面に滴下されたTEOSおよびH₂O₂は極めて短時間内に蒸発してガス化し、気化室66内で混合される。気化室66にはキャリアガス供給パイプ68が接続されており、混合ガスはこのキャリアガス(例えば、N₂またはHe)により気化室66からパイプ70を経て反応炉30に給送される。ここでも、混合反応ガスが給送中に冷却されて再液化することを防止するために、パイプ70の外周に適当なヒータテープ72を添捲し、これに適当な電流を流して混合反応ガスの温度を一定値に維持する。TEOSガスの供給量およびH₂O₂ガスの供給量はパイプ50の途中に設けられた液体マスフローコントローラ54およびパイプ52の途中に設けられた液体マスフローコントローラ56によりそれぞれ制御される。

【0014】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の方法で

4

は、TEOSと共に過酸化水素を使用することにより、流動性の緻密な膜が形成されるので、高アスペクト比の配線パターンにオーバーハングを生じることなく、良好なステップカバレッジの薄膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

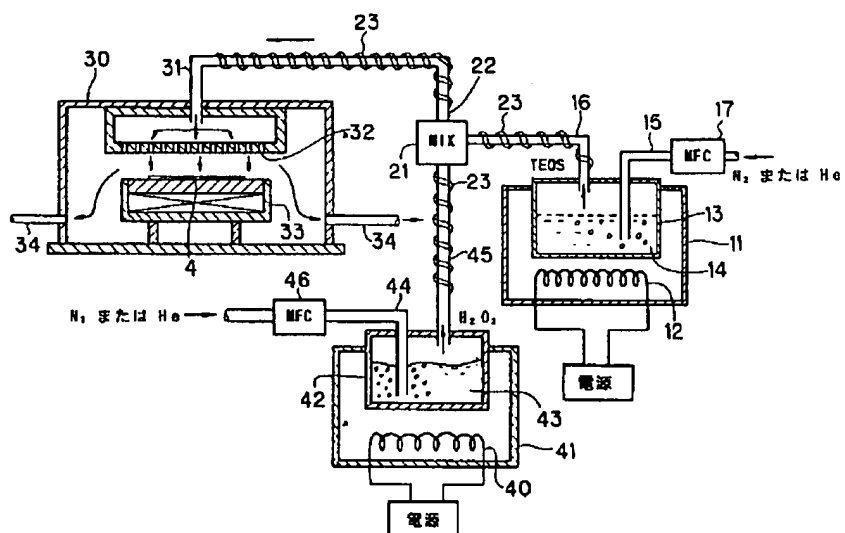
【図1】本発明の方法を実施するのに使用できるプラズマCVD装置の一例の模式的構成図である。

【図2】本発明の方法を実施するのに使用可能なTEOSおよびH₂O₂の気化装置の別の実施例を示す模式的構成図である。

【符号の説明】

- 4 ウエハ
- 11, 41 恒温槽
- 12, 40 ヒータ
- 13, 42 容器
- 14 液体TEOS
- 15, 44 パイプ
- 16, 45 取出パイプ
- 17, 46 マスフローコントローラ
- 21 混合器
- 22 混合反応ガス供給パイプ
- 23 ヒータテープ
- 30 プラズマCVD反応炉
- 31 インレット
- 32 シャワー電極
- 33 サセプタ
- 34 排気口
- 43 液体H₂O₂
- 50 液体TEOS供給パイプ
- 52 液体H₂O₂供給パイプ
- 54 液体TEOSマスフローコントローラ
- 56 液体H₂O₂マスフローコントローラ
- 60 気化器
- 62 ヒータ
- 64 気化器床面
- 66 気化室
- 68 キャリアガス供給パイプ
- 70 混合反応ガス供給パイプ
- 72 ヒータテープ

【図1】



【図2】

